

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11231785 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

**G09F 3/02**  
**B41M 5/26**  
**// C09J 7/02**

(21) Application number: **10031668**

(71) Applicant: **OJI PAPER CO LTD**

(22) Date of filing: **13 . 02 . 98**

(72) Inventor: **SASAKI KEIJI**  
**MORONUKI KATSUMI**

(54) **HEAT-SENSITIVE RECORDING LABEL**

developing layer 5.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce many heat-sensitive recording labels to easily be worked and different from one another in color at a low cost by providing a colored layer on one face or a transparent polymer film and sticking the face where the colored layer of a heat-sensitive recording body in which a heat sensitive color developing layer is provided on the opposite face to the face where the peeling layer of peeling paper is provided, through an adhesive.

SOLUTION: A heat-sensitive color developing layer 5 is formed on one face of a transparent polymer film 4 as a substrate, a colored layer 3 is formed on the opposite face and an adhesive layer 2 and peeling paper 1 are successively laminated on the colored layer 3. A known transparent polymer film as before can be used as the film 4 to be used for the substrate. The peeling paper 1 and the adhesive layer 2 are not limited if they are used for a conventional peeling label. As a leuco compd., a developer and a binder constituting the color developing layer 5, known materials as before are used. A more stable recording body is obtd. by providing a protective layer 6 mainly composed of a water-soluble polymer and/or a synthetic resin emulsion on the color





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-231785

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G09F 3/02  
B41M 5/26  
// C09J 7/02

(21)Application number : 10-031668

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1998

(72)Inventor : SASAKI KEIJI  
MORONUKI KATSUMI

## (54) HEAT-SENSITIVE RECORDING LABEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce many heat-sensitive recording labels to easily be worked and different from one another in color at a low cost by providing a colored layer on one face or a transparent polymer film and sticking the face where the colored layer of a heat-sensitive recording body in which a heat sensitive color developing layer is provided on the opposite face to the face where the peeling layer of peeling paper is provided, through an adhesive.

SOLUTION: A heat-sensitive color developing layer 5 is formed on one face of a transparent polymer film 4 as a substrate, a colored layer 3 is formed on the opposite face and an adhesive layer 2 and peeling paper 1 are successively laminated on the colored layer 3. A known transparent polymer film as before can be used as the film 4 to be used for the substrate. The peeling paper 1 and the adhesive layer 2 are not limited if they are used for a conventional peeling label. As a leuco compd., a developer and a binder constituting the color developing layer 5, known materials as before are used. A more stable recording body is obtd. by providing a protective layer 6 mainly composed of a water-soluble polymer and/or a synthetic resin emulsion on the color developing layer 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office



53

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明高分子フィルムの一方の面に感熱発色層を設け、その反対の面に着色層を設け、該着色層上に粘着剤層と剥離紙をこの順に積層したことを特徴とする感熱記録ラベル。

【請求項2】該感熱発色層上に水溶性高分子およびまたは合成樹脂エマルジョンを主成分とした保護層を設けたことを特徴とする特許請求項1記載の感熱記録ラベル。

【請求項3】該感熱発色層上に水溶性高分子およびまたは合成樹脂エマルジョンを主成分とした保護層を設け、更に紫外線硬化型樹脂を主成分とした第2の保護層を設けたことを特徴とする特許請求項1記載の感熱記録ラベル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱記録方式によって画像を記録しうる感熱記録ラベルに関する。更に詳しくは、着色により識別機能を付与した感熱記録ラベルの改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】支持体の裏面に粘着剤層を介して剥離紙が貼着されており、該支持体の表面に感熱発色成分を含有する感熱発色層が形成されている感熱記録ラベルは、感熱記録方式によって文字情報やバーコード等の発色画像が形成される。

【0003】近年、この種の感熱記録ラベルにおいて、多くの文字情報を記録したり、あるいはバーコードの記録部分を小さくする、ドットの再現性を高め高精細な印字を得る等の要望に応ずるものとして、紙を支持体にした感熱記録ラベルに代わり、高分子フィルムを支持体にした感熱記録ラベルが用いられるようになってきた。

【0004】また、ラベルの地肌部分が着色された感熱ラベルも識別のしやすさから用いられるようになった。これらの要求を満たすため本発明者らは実開平4-107076号公報で支持体として透明な高分子フィルムを用い裏面の粘着剤層に着色剤を含有せしめることにより表面の感熱発色層の組成を変更することなく地肌部分を任意の色彩に着色にすることが可能でかつ高精細な印字特性が得られる感熱記録ラベルを提案した。

【0005】確かにその方法によって優れたラベルを造ることができたが、その後の検討により、以下の不具合が生じた。すなわち、着色剤を含有させて着色した粘着剤層を介した剥離紙が貼着されている為、色毎に着色剤の影響で粘着剤の接着力や剥離力と言った粘着物性およびその経時変化特性に差が生じてしまい粘着剤の設計が難しいという新たな問題が生じた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記これらの欠点を解決すると共に任意の色彩の着色ラベルを簡単な手段により安価に製造しうる感熱記録ラベルを

提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の感熱ラベルは透明高分子フィルム一方の面に着色層を設け、その反対の面に、感熱発色層を設けた感熱記録体の着色層を設けた面と剥離紙の剥離層を設けた面とを粘着剤を介して貼着することにより得られる。

【0008】本発明は、透明高分子フィルム一方の面に着色層を設け、その反対の面に、感熱発色層を設けた感熱記録体の着色層を設けた面と剥離紙の剥離層を設けた面とを粘着剤を介して貼着した感熱記録ラベルである。

【0009】また本発明は、該感熱発色層上に水溶性高分子およびまたは合成樹脂エマルジョンを主成分とした保護層を設けた感熱記録ラベルである。

【0010】さらに本発明は、該感熱発色層上に水溶性高分子およびまたは合成樹脂エマルジョンを主成分とした保護層を設け、更に紫外線硬化型樹脂を主成分とした第2の保護層を設けた感熱記録ラベルである。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を構成する各要素について更に詳しく説明する。最初に支持体について説明すると、本発明の支持体に使用される透明高分子フィルムとしては、従来より公知のものが使用でき、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリスチレン、ナイロン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート等が挙げられる。これらの透明高分子フィルムにはフィルムの透明性を損なわない範囲で性能を向上させるための添加剤として例えば酸化防止剤、帯電防止剤、スリップ剤、無機顔料等を使用してもよい。

【0012】また必要に応じて透明高分子フィルムにコロナ放電処理をしたり、アイオノマー樹脂を塗布するなどにより、支持体と感熱発色層および/または着色層との接着性を高めることが出来る。尚上記の支持体は、下記の着色層を透視できる程度に透明な合成樹脂フィルムであることが必要である。

【0013】着色層を感熱発色層と支持体との間に設けても着色ラベルは得られるものの、着色層に用いる薬品が感熱発色層に影響を与え保存性を低下させるという問題を生じせしめたり、光沢のある記録体が得にくいという問題がある。

【0014】上記支持体の裏面に設ける剥離紙及びこれを支持体に接着する粘着剤層は従来の剥離ラベルに用いられているものならいずれも使用できる。例えば剥離紙としては紙等の台紙上にシリコン樹脂等の剥離層を設けたもの、粘着剤層に用いる粘着剤は、基本的に下記の弾性体と粘着付与材とにより構成される粘着材が使用できる。

【0015】(i)弾性体：再生ゴム、SBR(スチレ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-231785

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 9 F 3/02

G 0 9 F 3/02

F

B 4 1 M 5/26

C 0 9 J 7/02

Z

// C 0 9 J 7/02

B 4 1 M 5/18

B

H

E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-31668

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月13日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 佐々木 恵二

静岡県庵原郡富士川町中之郷1157-1 王

子製紙株式会社岩淵工場内

(72) 発明者 諸賀 克己

静岡県庵原郡富士川町中之郷1157-1 王

子製紙株式会社岩淵工場内

(54) 【発明の名称】 感熱記録ラベル

(57) 【要約】

【課題】支持体裏面を着色加工する事により、印字された記録画像が見やすく、任意の色彩の感熱記録ラベルを簡単にかつ安価に製造する。

【解決手段】支持体4の裏面に着色層3を設け、粘着剤層2を介して剥離紙1を貼付し、同支持体の表面にロイコ化合物と顕色剤を発色成分として含有する感熱発色層5を設けた感熱ラベルにおいて、上記支持体の裏面が着色層3により着色加工され、また上記支持体が透明な合成樹脂フィルムにより構成されていることを特徴とする。

	- 5
	- 4
	- 3
	- 2
	- 1

ン・ブタジエンゴム)、ポリイソブレン・ブチルゴム、ブナーN(ブタジエン・アクリロニトリルゴム)、ポリビニルエーテル(エチル又はそれ以上)、ポリアクリレートエステル(エチル又はそれ以上)。

(ii) 粘着付与材: ポリテルペン樹脂、ガムロジン、ロジンエステル及びロジン誘導体、油溶性フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系炭化水素樹脂。

【0016】本発明では、上記透明支持体の裏面着色加工剤としては従来の印刷インキに用いられているものならいずれも使用できる。例えば、グラビアインキ、凸版インキ、平版インキが挙げられる。インキの構成も着色剤、ビヒクル、補助剤からなっており、一般的に着色剤は染料、顔料、体質顔料等で、ビヒクルは樹脂、溶剤で構成される。補助剤としてはインキの適正向上の為に添加される帯電防止剤、レベリング向上剤や、物性向上の為に添加する、耐摩擦向上剤、スリップ剤、硬化剤等が挙げられ、必要に応じてこれらを添加する。

【0017】又、溶剤タイプの印刷方式以外にも、従来の塗工方式による裏面着色加工も可能である。例えば上記着色剤、ビヒクル、補助剤からなる塗液を通常のブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、リバースロールコーターなどにより塗工する事も出来る。

【0018】又、上記裏面着色加工は水系塗液による加工も可能である。水溶性高分子及び/又は合成樹脂エマルジョンを主成分とし、上記着色剤と補助剤を混合攪拌し塗工する。この塗工はブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、リバースロールコーター等により行うことが出来る。

【0019】感熱発色層を構成するロイコ化合物、顕色剤及び結着剤は従来から公知のものが用いられる。以下にその例を示す。ロイコ化合物は無色ないし淡色であって、以下に述べる有機酸と反応して発色する物質であり、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、フルオラン系、ロイコオーラミン系、ジフェニルメタン系、フェノチアジン系、フェノキサジン系、スピロピラン系、インドリン系、インジゴ系等の各種誘導体が挙げられる。好ましいロイコ化合物としては、例えばクリスタルバイオレットラクトン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-metir-7-(オルト、パラ-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(オルト-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(メタ-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-フ

ルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランが挙げられる。

【0020】顕色剤として使用される酸性物質は常温で個体であり、加熱により溶融し、ロイコ染料化合物と接触して顕色剤となる物質であって、各種フェノール性物質、脂肪酸、芳香族カルボン酸等があり例示すれば、没食子酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、o-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-p-トルイル酸、3,5-キシレノール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシフェノキシド、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、4-tert-オクチルカテコール、4,4'-sec-ブチリデンフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノールA)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、ビロガロール、フロログルシン、フロログルシンカルボン酸、p-メチルフェノール、p-フェニルフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンジカテコール、4,4'-ベンジリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、3-フェニルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸1-オキシ-2-ナフトエ酸、没食子酸エステル、サリチル酸エステル、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、4-ヒドロキシフタル酸エステル、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジイソプロピルジフェニル-2,2'-プロパン等が挙げられる。

【0021】感熱発色層で使用する結着剤としては、主として水溶性結着剤からなり、微粒子状に分散された染料と顕色剤を互いに隔離させて固着させたものであり、ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、カゼイン、ゼラチン、澱粉及びそれらの誘導体が挙げられる。

【0022】本発明の感熱発色層には必要に応じて他の添加剤、例えばクレー、炭酸カルシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機又は有機顔料、保存安定の為に酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐水性向上の為に耐水化剤、フェノール樹脂、界面活性剤、従来から使用されているワックス類、高級脂肪酸の金属塩等を添加することが出来る。又必要

に応じて発色性を促進させる熱可融性物質を添加してもよい。ただし、支持体上に感熱発色層を設けた状態で、感熱発色層側から見て、支持体裏面の着色層が識別できる程度の透明性を確保することが必要である。

【0023】本発明の感熱発色層形成用塗料は、上記ロイコ化合物と、有機酸又はそのエステルと、必要に応じて添加される顔料、感度調整剤等の添加剤とを、適当な濃度のポリビニルアルコール等の結着剤を含む水系媒体中でボールミル、サンドグラインダー粉砕機などを使用して粉砕分散することで調整される。各構成物質は出来るだけ微粒子化することが発色効率の点で有利であり、 $3\mu$ 以下の粒径にすることが好ましい。こうして得られた感熱塗料を支持体のアイオノマー樹脂上に塗布し、乾燥して本発明の感熱記録体を得る。上記感熱塗料の塗布は、通常のブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、リバースロールコーターなどにより行うことが出来る。

【0024】感熱発色層上に水溶性高分子およびまたは合成樹脂エマルジョンを主成分とした保護層を設けることにより、より安定な記録体を得られるので好ましい。この保護層には従来のオーバーコート層に用いられているオーバーコート剤がいずれも使用でき、例えばPVA、変性PVA、澱粉、カゼイン、合成樹脂エマルジョンを用いて形成する事が出来る。

【0025】更にその保護層上に紫外線硬化型樹脂を主成分とした第2の保護層を設けることにより、光沢がありかつ機械的圧力に対して影響を受けない優れたラベル

東洋インキマルチセット（ブルー）	100g
東洋インキLPNYB添加剤	3g
東洋インキ150T-C	5g
東洋インキLP-402	25~30g

【0029】次に、下記の組成のA液及びB液を、おのおのペイントシェーカー（東洋精機製）で10時間分散

A液：ロイコ染料 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン		5g
ステアリン酸亜鉛		5g
ポリビニルアルコール（12%液）		40g
水		50g
B液：ビスフェノールA		10g
ステアリン酸亜鉛		3g
ポリビニルアルコール（12%液）		40g
水		47g

【0030】次いで、A液100g、B液100g、シリカ（水沢化学製、p-527）10g、SBRラテックス（日本ゼオンPT-1051）30g、水60gを混合して攪拌し感熱塗液を作り、この塗液を前述の支持体の着色剤を塗布していない面にマイヤーバーを用いて、乾燥後の塗布量が $8g/m^2$ となるように塗布、乾燥して感熱記録体を得た。

【0031】又、支持体の裏面に弾性体としてスチレン

を得ることができ、好ましい。1~2層の保護層を設けた状態で、保護層側から見て支持体裏面の着色層が識別できる程度の透明性が確保されていることが必要である。

【0026】本発明の感熱ラベルを得る方法としては、（1）あらかじめ透明フィルムに着色層を設け反対面に感熱発色層を設けた記録体を得た後、剥離紙と粘着剤を介して貼着する方法、（2）透明フィルムに着色層を設け剥離紙と粘着剤を介して貼着した後反対面に感熱発色層をもうける方法、があるが、用いるフィルムの引っ張り強度、耐熱強度、などにより決められる。

【0027】

【実施例】以上の材料を用いて形成する本発明の感熱ラベルの構成は図1~3のごとくである。すなわち図1において1は剥離紙、2は粘着剤層、3は着色層、4は透明な合成樹脂フィルムからなる支持体、5は感熱発色層である。図2は、図1に6の保護層を付与した構成である。図3は、図2に7の紫外線硬化型樹脂保護層を付与した構成である。

【0028】本発明を製造例により更に具体的に説明する。

（実施例1）厚さ $30\mu$ の透明な二軸延伸PPフィルム両面にコロナ放電処理した。次に、片面に以下の組成のインキを165メッシュ、ザーンカップ#3で20秒となるように調整しグラビアコーターにて塗布乾燥した。

させることにより感熱発色層形成用塗料を調整した。

ブタジエンゴム、粘着付与剤としてポリテルペン樹脂からなる粘着層（塗布量 $30g/m^2$ ）を設け、更に、台紙にシリコン樹脂を塗布した剥離紙（米坪 $60g/m^2$ ）を貼付して本発明の感熱記録ラベルを作成した。

【0032】（実施例2）実施例1で用いた支持体裏面用着色剤の主剤、東洋インキマルチセット（ブルー）に代えて、東洋インキマルチセット（イエロー）を用いた以外は全く同様にして本発明のラベルを作成した。



【0033】(実施例3) 実施例1における感熱塗料配合からシリカを除いた記録体を得た後、以下の組成より

なる保護層を $2\text{ g/m}^2$ 塗布して実施例3のラベルを得た。

ポリビニルアルコール12%液(クラレ製クラレポバール105)

	400 g
水酸化アルミ(昭和電工製ハイジライトH-42)	20 g
ステアリン酸亜鉛30%分散液(中京油脂D-523)	30 g
グリオキザール40%液	25 g
水	400 g

【0034】(実施例4) 実施例3のラベル上に、紫外線硬化型樹脂(日本化薬製 N-1815)を $2\text{ g/m}^2$ 塗布して光沢のある実施例4のラベルを得た。

【0035】(印字試験) 以上のようにして作成したラベルに、市販のラベルプリンター(日清紡製XP-6250)で印字を行った。得られた画像はドット再現性が良好でかつ支持体が着色されているところから鮮やかでコントラストがあり見やすい。

【0036】

【発明の効果】 以上のように、本発明は、支持体や感熱発色層自体を、着色剤を添加または練り込んで着色するので無く、単に支持体裏面を着色するだけであるので、加工が容易であり、ラベルの小ロット生産に更に好適である。そして上記支持体裏面の着色層を任意に変化させることで、多くの異なった色彩のラベルを簡単に、かつ安価に製造出来ると言う効果がある。また、本発明は、

支持体に透明な合成樹脂フィルムを使用するため記録性が良いという利点もあることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の感熱ラベルの実施例の模式的構成図である。

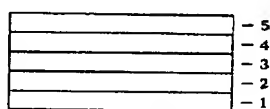
【図2】 本発明の別の実施例の模式的構成図である。

【図3】 本発明の更に別の実施例の模式的構成図である。

【符号の説明】

- 1 剥離紙
- 2 粘着剤層
- 3 着色層
- 4 支持体
- 5 感熱発色層
- 6 保護層
- 7 紫外線硬化型樹脂層

【図1】



【図2】



【図3】



